

文章编号: 1004-227X(1999)03-0001-04

镍钨合金电沉积的电流效率和镀层显微硬度

杨防祖, 曹刚敏, 郑雪清, 许书楷, 周绍民
(厦门大学化学系物理化学研究所, 福建 厦门 361005)

Current Efficiency and Deposit Microhardness of Nickel—Tungsten Alloy Electrodeposition

YANG Fang—zu, CAO Gang—min, ZHENG Xue—qing, XU Shu—kai, ZHOU Shao—min

摘要: 通过调节镀液中不同的Ni/W比例、温度和沉积电流密度, 研究在焦磷酸盐体系中镍钨合金电沉积的电流效率、沉积层组成和显微硬度。实验结果表明: 合金共沉积的电流效率不高。为了提高合金的沉积电流效率, 主要途径宜增大镀液中硫酸镍和钨酸钠的浓度; 提高合金沉积电流密度, 降低镀液中[Ni]/[W]比例, 则镀层中的钨含量增大; 合金沉积层的显微硬度随镀层中的W含量提高而增大。

关键词: 镍钨合金; 电沉积层; 电流效率; 显微硬度

Abstract: Current efficiency, deposit composition and microhardness of nickel—tungsten alloy electrodeposition in pyrophosphorus bath were studied by adjusting Ni/W ratio in plating solution, temperature and deposition current density. The results showed that the current efficiency of the alloy codeposition was not high. For the purpose to raise current efficiency as far as possible the suitable solution was to increase the concentration of nickel sulfate and sodium tungstate in the bath. Tungsten content in the alloy deposit can be increased by raising electrodeposition current density and decreasing [Ni]/[W] ratio in the plating solution. The microhardness of the alloy deposit increases with the raise of tungsten content in the deposit.

Keywords: nickel—tungsten alloy; electrodeposit; current efficiency; microhardness

水溶液中钨不能单独电沉积而可以与镍以Ni—W合金形式一起共沉积。Ni—W合金电沉积层可以在某些耐磨、耐热和耐蚀等环境中应用。在合适的镍钨合金镀液组成和沉积条件下, 加入含硼或含磷物质, 可电沉积出性能更加优异的Ni—W—B(P)合金代铬镀层^{1~4}。Ni—W合金电沉积已有许多报道^{15~9}。

在镍钨合金电沉积过程中, 伴随着阴极析氢和阳极析氧以及表面活性添加剂的消耗, 沉积电流效率的高低与电能的有效利用、镀液稳定和镀层质量密切相关, 沉积层的组成、晶体结构和金相组织则是其性能的内在基本因素。本文通过调节镀液中不同的Ni/W比例、温度和沉积电流密度, 探索在焦磷酸盐体系中Ni—W合金电沉积的电流效率、沉积层组成和显微硬度。

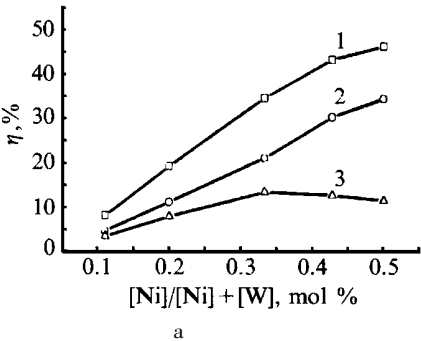
收稿日期: 1999-04-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29773039)

1 实验条件

镀液组成(g/L)和沉积条件: NiSO₄·6H₂O 15, Na₂WO₄·2H₂O 50, K₄P₂O₇·3H₂O 250, (NH₄)₂HPO₄ 30, 添加剂 20 ml/L。用化学纯试剂和蒸馏水配制溶液, 沉积条件: 55℃, 用氨水调节镀液 pH 8.5, 阳极为纯镍片, 阴极为单面用过氯乙烯胶绝缘的紫铜片(99.99%), 工作面积为 1.0×2.5 cm², 镀液用磁力加热搅拌器中速搅拌, 沉积电流密度(A/dm²)分别为: 1.0、2.0、4.0、8.0 和 12.0; 沉积时间(min)相应为: 150、120、90、60 和 50。

镀层的组成和显微硬度: 镀层的组成(Ni 含量)采用分光光度法^[10]测定。镀层剥离, 经王水溶解和进一步处理后, 用丁二肟为络合剂, 在氨介质中测定波长为 445 nm 时的吸光度。镀层的显微硬度用上海第二光学仪器厂的 71 型显微硬度计测量, 负荷为 50 g, 时间为 15 s。



Ni—W 合金电沉积的电流效率 η:

$$\eta = \eta_{\text{W}} + \eta_{\text{Ni}} = \frac{W\% \cdot \Delta G / E_{\text{W}}}{I \cdot t} + \frac{\text{Ni}\% \cdot \Delta G / E_{\text{Ni}}}{I \cdot t}$$

式中: η_W、η_{Ni}—W 和 Ni 的分电流效率

E_W、E_{Ni}—W 和 Ni 的电化当量, 分别为

$$0.304 \times 10^{-3} \text{ g/C 和 } 0.318 \times 10^{-3} \text{ g/C}$$

ΔG—镀层重量, g

W%、Ni%—镀层中 W 和 Ni 的重量百分含量

I、t—分别为沉积电流(A)和时间 s

2 结果与讨论

2.1 Ni—W 合金电沉积的电流效率

镀液组成是影响合金沉积电流效率的重要参数之一。分别改变镀液中硫酸镍含量为 5、10、20、30 和 40 g/L, 沉积电流密度分别为 4 A/dm² 和 8 A/dm², 经计算镀液中的 [Ni] / [Ni] + [W] 摩尔比值与电流效率 η 关系分别如图 1a 和 b 所示。

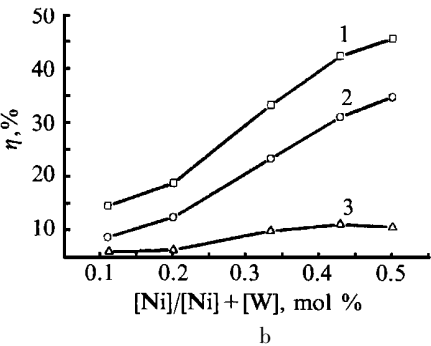


图 1 在 4A/dm²(a) 和 8A/dm²(b) 下镀液中不同硫酸镍含量对沉积电流效率的影响, 曲线 1、2 和 3 分别表示总电流效率和 Ni 及 W 的分电流效率

镀液中硫酸镍含量提高, 说明镀液中离子浓度增大, 有利于提高液相传质速度, 结果显然受扩散控制电极反应^[4]的 Ni 分电流效率 η_{Ni} 明显增大; 合金共沉积的总电流效率 η 也逐渐增大; 尽管 W 的分电流效率 η_W 也

呈提高之势, 但变化幅度不大。镀液中硫酸镍含量从 5 g/L 提高至 40 g/L, 经计算 η_{Ni}/η_W 比值呈现增大趋势, 由 4 A/dm² 时的 1.47 增大至 3.25 和 8A/dm² 时的 1.34 提高至 2.97, 如表 1 所示。

表 1 在 8 A/dm²(a)和 4A/ dm²(b) 下镀液中硫酸镍含量变化对镀层钨含量和 η_{Ni}/η_W 比值的影响

NiSO ₄ ·6H ₂ O, g/ L	5	10	20	30	40
W, wt% (a)	44. 1	42. 4	40. 0	30. 6	26. 1
η_{Ni}/η_W (a)	1. 34	1. 41	1. 56	2. 36	2. 97
W, wt% (b)	41. 3	34. 8	30. 9	27. 2	24. 3
η_{Ni}/η_W (b)	1. 47	1. 95	2. 35	2. 77	3. 25

沉积电流密度的变化对镍钨合金电沉积的总电流效率没有明显的影响, 结果如图 2 所示。但电流密度增大有利于促进钨的共沉积, 使 W 沉积的分电流效率 η_W 逐渐提高; 而不利钨的沉积, 致使 η_{Ni} 值逐渐减小; 表 2 结果表明, 电流密度从 1A/dm² 增大至 12 A/dm², η_{Ni}/η_W 比值相应地从 3. 90 下降至 1. 33。

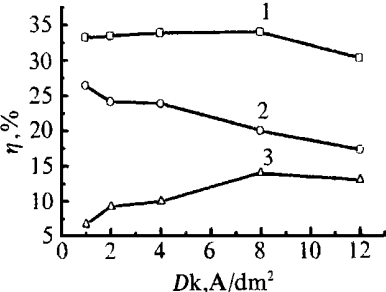


图 2 电流密度对沉积电流效率的影响
曲线 1、2 和 3 所示与图 1 相同

表 2 电流密度对镀层钨含量和 η_{Ni}/η_W 比值的影响

i _c , A/dm ²	1	2	4	8	12
W, wt. %	21. 1	28. 6	30. 5	42. 2	43. 9
η_{Ni}/η_W	3. 90	2. 60	2. 39	1. 43	1. 33

温度对镍钨合金沉积电流效率的影响如图 3 所示。

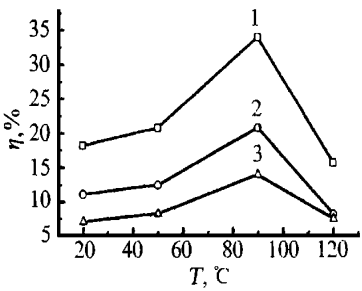


图 3 温度对沉积电流效率的影响
曲线 1、2 和 3 所示与图 1 相同

由图 3 可见, 在所述的镀液组成的沉积条件下, 镀液温度为 55℃时, 镍钨合金共沉积的电流效率最大, 达 34. 0%, 尽管 η_{Ni} 和 η_W 随温度的变化与合金共沉积的总电流效率 η 的变化相似, 但 η_{Ni}/η_W 比值仍呈现随温度提高而下降的趋势, 见表 3。从 20℃时的 1. 56 下降至 70℃时的 1. 09。

表 3 温度对镀层钨含量和 η_{Ni}/η_W 比值的影响

T, °C	20	35	55	70
W, wt. %	40. 1	40. 9	42. 2	48. 8
η_{Ni}/η_W	1. 56	1. 51	1. 49	1. 09

Ni—W 合金共沉积电流效率的实验结果表明, 合金共沉积的电流效率不高。为了提高合金的沉积电流效率, 主要途径是增大镀液中硫酸镍和钨酸钠的浓度。通过调节硫酸镍和钨酸钠的浓度和比例, 达到提高沉积效率和获得合适合金比例沉积层的目的。

2. 2 Ni—W 合金电沉积层的组成

镀液中硫酸镍含量、电流密度和温度对 Ni—W 合金电沉积层组成的影响分别如表 1、表 2 和表 3 所示。结果表明, 提高镀液中硫酸镍的含量, 即镀液中 [Ni] / [W] 比值增大, 显然阴极界面上镍的浓度提高, 促进了镍的扩散传质而有利于其在阴极上的还原和沉积, 镀层中的钨含量自然地则随着镀液中硫酸镍含量的提高而明显下降。

电流密度的变化对镀层钨含量有明显的影响。电流密度提高, 镀层钨含量明显增大。可见较高的电流密度有利于钨的还原和沉积, 使镀层中的钨含量提高。镀液的温度低于 55℃时, 合金沉积层中的钨含量没有明显变化, 只有达到 70℃时才较明显地增大至 48. 8 wt%。尽管如此, 在所述的镀液组成和沉积条件下, 镀液温度在 20℃以上仍可保持合金镀层中的 W 含量高于 40%因此, 保持镀液温度为 55℃可获得较高的合金沉积

电流效率和合适的镀层钨含量。

2.3 Ni-W 合金电沉积层的显微硬度

在所述的镀液组成中,不同的沉积电流密度下所获得的镍钨合金电沉积层的 W 含量不同,其显微硬度测试结果如图4所示。

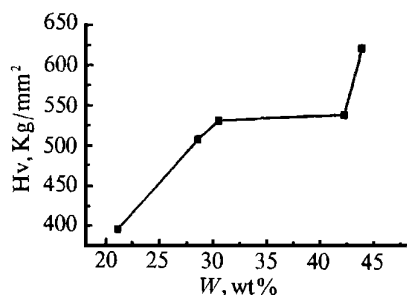


图4 镀层 W 含量与显微硬度的关系

结果表明,合金电沉积层的显微硬度随镀层中的 W 含量提高而增大,在 12 A/dm^2 的电流密度下所获得的 W 含量为 43.9% 的合金电沉积层具有最高的显微硬度,达 623.1 kg/mm^2 。本项目 X 射线衍射实验结果表明, Ni-W 合金电沉积层以镍为溶剂、钨为溶质,结构上 W 占据 Ni 的晶格格点位置而形成面心立方结构的置换固溶体。沉积层中 W 含量提高,晶格畸变度增大,说明该合金在结构上位错移动时所受的阻力增大,从而使得合金的显微硬度提高。

3 结论

①为获得较高的沉积电流效率,宜提高镀液中硫酸镍和钨酸钠的浓度。

②提高合金沉积电流密度,降低镀液中 $[\text{Ni}]/[\text{W}]$ 比例,可望获得较高 W 含量的合

金电沉积层。

③镀层中 W 含量提高,晶格畸变度增大,显微硬度提高。

参考文献:

- [1] Lindsay J. Advanced Techniques for Replacing Chromium; 3rd Information Exchange[J]. Plating and Surface Finishing, 1997, 84(2): 24-25
- [2] MEI-Sharif. Replacing Hexavalent Chromium in Electroplating[J]. Transactions of Institute of Metal Finishing, 1997, 75(6): B143-146
- [3] Croopnick G A, Scuggs D M. A Low Environmental-Risk Replacement for Chromium and Electroless Nickel[J]. Metal Finishing, 1994, 92(4): 13-16
- [4] Osteryoung. Electrodeposition of Ni-W-B amorphous alloys[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1995, 25(12): 1091-1097
- [5] 蔡积庆. Ni-W 系合金电镀[J]. 电镀与环保, 1998, 18(3): 14-16
- [6] 杨文, 王晓东. 非晶态 Ni-W 合金镀层电沉积影响因素和特性的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1998, 10(3): 159-162
- [7] 吴海玲. 镍钨合金电镀工艺[J]. 电镀与涂饰, 1998, 17(3): 22-25
- [8] Bratoeva M, Atanasov N. Nickel-Tungsten Alloy Electrodeposition from a Sulfamate Electrolyte[J]. Metal Finishing, 1998, 96(6): 92-99
- [9] 杨防祖, 曹刚敏, 解建云, 郑雪清, 许书楷, 周绍民. 电流密度影响下镍钨合金电沉积层的组成、结构和形貌[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 1999, 38(1): 56-60
- [10] 陈国珍, 黄贤智, 刘文远等编著. 紫外可见分光光度法(下册)[M]. 北京: 原子能出版社, 1987: 277

更正启事: 本刊 1999 年第 2 期“再谈硫酸盐光亮镀铜的磷铜阳极”一文第 22 页倒数第 8 行“……磷铜阳极中磷含量达 0.05% 以上, 即有黑膜形成……”错排, 更正为“磷铜阳极中磷含量达 0.005% 以上, 即有黑膜形成……”由于校对疏忽, 特此更正, 并向作、读者致歉。

《电镀与涂饰》